

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR05/000698

International filing date: 11 March 2005 (11.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR  
Number: 10-2004-0016412  
Filing date: 11 March 2004 (11.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office

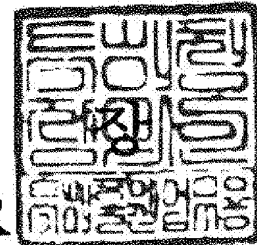
출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0016412 호  
Application Number 10-2004-0016412

출 원 일 자 : 2004년 03월 11일  
Date of Application MAR 11, 2004

출 원 인 : 학교법인 포항공과대학교  
Applicant(s) POSTECH FOUNDATION

2005 년 06 월 08 일

특 허 청  
COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0005

【제출일자】 2004.03.11

【국제특허분류】 B01J

【발명의 국문명칭】 기관에 성장된 산화아연계 나노 소재를 포함하는 광촉매

【발명의 영문명칭】 A photocatalyst comprising nano material based ZnO  
which is grown on a substrate

【출원인】

【명칭】 학교법인 포항공과대학교

【출원인코드】 2-1999-900096-8

【대리인】

【성명】 이영필

【대리인코드】 9-1998-000334-6

【포괄위임등록번호】 1999-050323-2

【대리인】

【성명】 이해영

【대리인코드】 9-1999-000227-4

【포괄위임등록번호】 2000-006267-7

【발명자】

【성명의 국문표기】 이규철

【성명의 영문표기】 YI, Gyu-Chul

【주민등록번호】 670807-1041317

【우편번호】 790-390

【주소】 경상북도 포항시 남구 지곡동 756번지 교수아파트 9동 220  
2호

|            |   |
|------------|---|
| 【국적】       | KR  |
| 【발명자】      |   |
| 【성명의 국문표기】 | 안성진   |
| 【성명의 영문표기】 | AN,Sung Jin   |
| 【주민등록번호】   | 760407-1123017  |
| 【우편번호】     | 790-784   |
| 【주소】       | 경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 신<br>소재 공학 과   |
| 【국적】       | KR  |
| 【심사청구】     | 청구  |
| 【취지】       | 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정<br>에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인<br>이영필 (인) 대리인<br>이해영 (인) |
| 【수수료】      |   |
| 【기본출원료】    | 16 면 38,000 원   |
| 【가산출원료】    | 0 면 0 원   |
| 【우선권주장료】   | 0 건 0 원   |
| 【심사청구료】    | 6 항 301,000 원   |
| 【합계】       | 339,000 원   |
| 【감면사유】     | 학교  |
| 【감면후 수수료】  | 169,500 원   |
| 【첨부서류】     | 1.요약서·명세서(도면)_1통  |

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 기관; 및 상기 기관 상에 수직배향된 산화아연계 나노 소재로 이루어진 기재를 포함하는 광촉매에 관한 것이다. 본 발명의 광촉매는 동일성분을 갖는 종래의 광촉매에 비하여 부피 대 면적비가 크며 나노 크기로 조절된 광촉매층을 가지는 바, 우수한 광분해 효과를 나타낸다.

### 【대표도】

도 1a

## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

기판에 성장된 산화아연계 나노 소재를 포함하는 광촉매{A photocatalyst comprising nano material based ZnO which is grown on a substrate}

### 【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1a 및 1b는 본 발명을 따르는 산화아연계 나노바늘 광촉매의 일실시예의 구조도 및 주사전자현미경(SEM)사진이다.
- <2> 도 2a 및 2b는 본 발명을 따르는 산화아연계 나노막대 광촉매의 일실시예의 구조도 및 주사전자현미경 사진이다.
- <3> 도 3a 및 3b는 본 발명을 따르는 산화아연계 나노바늘 광촉매로서 나노바늘 상에 GaN이 코팅된 광촉매의 일실시예의 구조도 및 투과현미경 사진이다.
- <4> 도 4a 및 4b는 본 발명을 따르는 산화아연계 나노바늘 광촉매의 일실시예와 산화아연 박막의 Orange II 용액 광분해 결과를 조사시간에 따른 흡수 스펙트럼과 분해된 염료량으로 나타낸 것이다.

### 【발명의 상세한 설명】

### 【발명의 목적】

### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <5> 본 발명은 광촉매에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 기판 및 상기 기판 상에 수직배향된 산화아연계 나노 소재로 이루어진 기재를 포함하는 광촉매에 관한

것이다.

<6> 광촉매란 광선, 특히 자외선을 흡수하여 강력한 산화력을 가진 물질을 생성할 수 있는 물질로서, 다량의 화학품 또는 에너지를 사용하지 않고도 빛을 이용하여 친환경적으로 난분해성 오염물질을 처리하고 오염을 방지할 수 있는 기술에 사용된다. 광촉매를 광선에 노출시키면 전자( $e^-$ ) 및 정공( $h^+$ )이 생성된다. 이러한 전자 및 정공 각각을 산소 및 물과 접촉시키면 강력한 산화력을 가진 슈퍼옥사이드 음이온( $\cdot O_2^-$ )과 히드록시 라디칼( $\cdot OH$ )이 생성되는데, 이들은 유기 오염 물질 또는 각종 세균 등을 산화분해시킬 수 있다.

<7> 통상적으로 사용되는 광촉매는 박막형 또는 분말형이다. 박막형 광촉매는 기판 표면에 반도체 성분의 광촉매층이 도포된 광촉매로서, 예를 들면 대한민국 특허 공개번호 제2002-0011511호에 개시되어 있다. 분말형 광촉매는 반도체 성분이 구형 또는 타원형인 광촉매로서, 예를 들면 대한민국 공개번호 제2003-0096171호에 구형 티타니아 광촉매로서 개시되어 있다. 그러나, 이와 같은 박막형 또는 분말형 광촉매에 있어서, 빛을 흡수할 수 있는 면적은 박막형 광촉매표면층 또는 구형 광촉매표면층의 표면적에 의하여 제한될 수 있다. 게다가, 분말형 광촉매를 몇몇 특정 매질에서 사용시, 매질에 떠다니는 것과 같은 사용상의 불편함을 유발할 수 있다.

<8> 따라서, 기존의 박막형 또는 분말형 광촉매에서 탈피하여, 보다 넓은 표면적을 제공할 수 있는 새로운 구조의 광촉매를 개발하여, 고성능의 광촉매를 제공할

필요성이 여전히 존재한다.

### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9>            본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 나노기술을 도입하여 부피 대 표면적이 극대화된 산화아연계 나노 소재를 포함한 광촉매를 제공하는 것이다.

### 【발명의 구성】

<10>            상기 본 발명의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 태양은,

<11>            기관; 및 상기 기관 상에 수직배향된 산화아연계 나노 소재로 이루어진 기재를 포함하는 광촉매를 제공한다.

<12>            본 발명의 광촉매는 종래의 분말형 광촉매 또는 박막형 광촉매에 비하여 광촉매층의 부피 대 표면적의 비가 월등히 높고 나노 크기로 조절된 광촉매층을 가지므로, 우수한 광분해능을 가질 뿐만 아니라, 다양한 기관을 이용하여 저렴하게 제조할 수 있다.

<13>            이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

<14>            본 발명의 광촉매는 기관 및 상기 기관 상에 수직배향된 산화아연계 나노 소



재로 이루어진 기재를 포함한다.

<15>        상기 기판은 기판 상에 형성될 산화아연계 나노 소재와 일반적으로 반응성이 없는 소재로서, 이의 비제한적인 예에는 실리콘 기판, 유리 기판, 석영 기판, 파이프렉스 기판, 사파이어 기판 또는 플라스틱 기판이 포함된다.

<16>        전술한 바와 같은 기판 상에는 산화아연계 나노바늘, 나노막대 또는 나노튜브 형태의 나노 소재가 기판에 수직인 방향으로 배치되어 있다.

<17>        상기 기판 및 상기 기판 상에 수직배향된 나노바늘 및 나노막대 형태의 산화아연계 나노 소재를 포함하는 광촉매의 구조도는 도 1a 및 도 2a에 각각 도시되어 있으며, 이들의 주사전자 현미경 사진은 도 1b 및 도 2b에 각각 도시되어 있다. 나노튜브 형태의 나노 소재는 외형은 상기 나노막대와 유사하나, 그 내부는 빈 공간인 외벽을 갖는 구조로서, 상기 외벽은 단일벽, 이중벽 또는 다중벽 구조일 수 있다. 수직배향된 나노바늘, 나노막대 또는 나노튜브 형태의 나노 소재는 일반적으로 약 5-200nm의 입경, 0.5-100 $\mu$ m의 길이 및  $10^{10}$  개/cm<sup>2</sup>의 밀도를 가질 수 있다. 따라서, 이와 같이 나노크기로 조절된 수직배향 구조를 갖는 본 발명의 나노소재는 나노소재가 배치되어 있는 기판 표면적(즉, 동일한 성분의 광촉매층 소재가 박막형으로 제조되었을 때 가질 수 있는 광촉매층의 표면적) 보다 약 100배 증가된 표면적을 가질 수 있다. 본 발명의 광촉매는 이와 같은 독특한 구조의 광촉매층을 가짐으로써, 그 성능이 월등히 향상된 광촉매층을 가질 수 있다.

<18>        본 발명의 나노소재 광촉매층은 전술한 바와 같은 넓은 표면적 외에도, 나노

범위로 조절된 크기를 가지므로, 나노 크기로 조절되지 않은 동일한 성분의 광촉매 층보다 우수한 전자 및 정공 형성 능력을 가질 수 있다. 일반적으로, 고체 결정질의 화학적 및 물리적 성질은 결정 크기와는 무관하지만 고체 결정의 크기가 수 나노 미터의 영역이 될 경우, 그 크기는 결정질의 화학적 및 물리적 성질, 예를 들면 밴드 갭(band gap) 등을 좌우하는 변수가 될 수 있음은 당업자에게도 잘 알려져 있는 사실이다. 따라서, 수십 나노 미터의 크기를 갖도록 조절된 본 발명의 나노 소재는 보다 효과적으로 전자 및 정공을 형성하여, 궁극적으로는 광촉매의 성능을 향상시키는 역할을 하는 것으로 분석된다.

<19> 본 발명의 나노소재는, 유기금속 기상증착법을 포함하는 화학 기상증착법 또는 스퍼터링(sputtering), 열 또는 전자빔 증발법(thermal or electron beam evaporation), 펄스레이저 증착법(pulse laser deposition) 등과 같은 물리적 성장 방법뿐만 아니라 금과 같은 금속촉매를 이용하는 기상 이송법(vapor-phase transport process) 등에 의하여 다양한 기판 상에 형성된다. 바람직하게는, 유기금속 기상증착법에 의하여 성장시킬 수 있다.

<20> 본 발명의 광촉매 제조 방법의 구체예에 있어서, 산화아연계 나노바늘은 다음과 같은 공정에 따라 기판 상에 형성된다. 먼저, 아연-함유 유기금속 및 산소-함유 기체 또는 산소-함유 유기물을 별개의 라인을 통해 각각 유기금속 기상증착 반응기에 주입한다. 상기 아연-함유 유기금속의 비제한적인 예에는 디메틸아연  $[Zn(CH_3)_2]$ , 디에틸아연  $[Zn(C_2H_5)_2]$ , 아연아세테이트  $[Zn(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O]$ , 아연아세테

이트 무수물[Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 또는 아연 아세틸아세토네이트[Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 등이 포함되며, 상기 산소-함유 기체의 비제한적인 예에는 O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, 수증기, CO<sub>2</sub>등이 포함된다. 산소-함유 유기물의 비제한적인 예에는 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O이 포함된다.

<21> 이 후, 10<sup>-5</sup> 내지 760 mmHg의 압력 및 200 내지 900 °C의 온도 조건 하에서 상기 반응물을 반응시켜 기판 상에 산화아연계 나노바늘을 증착 및 성장시킨다. 상기 반응 압력, 온도 및 반응물질의 흐름속도를 조절하여 기판 상에 형성되는 나노바늘의 입경, 길이 및 밀도가 조절함으로써, 원하는 총 표면적을 갖는 나노소재를 기판 상에 형성할 수 있다.

<22> 본 발명을 따르는 광촉매의 산화아연계 나노 소재는 나노 소재의 전자 및 정공 형성 능력을 향상시키기 위하여, Mg, Cd, Ti, Li, Cu, Al, Ni, Y, Ag, Mn, V, Fe, La, Ta, Nb, Ga, In, S, Se, P, As, Co, Cr, B, N, Sb 및 H로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 더 포함하는 산화물 반도체 물질의 합금을 더 포함할 수 있다. 이 중, Mg 또는 Cd를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 원소를 함유한 유기 금속 등을 아연-함유 유기금속과 함께 유기금속 기상증착 반응기에 공급함으로써, 본 발명의 나노소재의 성분에 상기 원소를 포함시킬 수 있다.

<23> 본 발명을 따르는 광촉매의 나노 소재는 MgO, CdO, GaN, AlN, InN, GaAs, GaP, InP 또는 이들의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로 코팅된 다층벽 구조를 가질 수 있다. 도 3a에는 기판 상에 수직배향된 산화아연계 나노바늘에

GaN이 코팅된 이중벽 구조의 나노 바늘이 도시되어 있으며, 도 3b에는 상기 이중벽 구조를 갖는 나노 바늘의 투과전자 현미경 사진이 도시되어 있다. 상기 물질의 코팅층은 전자 및 정공 형성 능력을 향상시키고, 나노소재의 보호층을 형성하는 등 본 발명의 광촉매에 대하여 다양한 작용을 할 수 있다.

<24> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단 본 발명의 범위가 하기 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

<25> 실시예

<26> 실시예 : 유리 기판 상에 수직배향된 산화아연 나노바늘을 포함하는 광촉매

<27> 유기금속 화학증착 반응기에 유리 기판을 넣은 다음, 디메틸아연( $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ )

및  $\text{O}_2$  기체 각각을 개별 라인을 이용하여 상기 반응기에 0.1 내지 10 sccm 및 10 내지 100 sccm 범위의 흐름속도로 주입하였다. 이 때, 운반기체로서 아르곤을 사용하였다. 상기 반응기 내부를 0.2 torr의 압력 및  $500^\circ\text{C}$ 의 온도로 1 시간 동안 유지하면서, 상기 유리 기판 상에서 디메틸아연 및 산소를 화학반응시켜 산화아연 나노바늘을 성장 및 증착시켰다. 그 결과 제조된 유리 기판 상에 수직배향된 산화아연 나노바늘의 입경은 60nm이었고 길이는  $1\mu\text{m}$ 였으며, 밀도는  $10^{10}/\text{cm}^2$ 였다.

<28> 평가예

<29> 상기 실시예에서 제조된 산화아연 나노바늘 광촉매의 성능을 염료 색상 변화를 통해 평가하였다. 본 평가예에 있어서, "Orange II" 용액을 염료로 사용하였으며, 비교예로서 상기 실시예에서 제조된 산화아연 나노바늘과 같은 성분을 갖는 산

화아연 박막을 사용하였다. 상기 산화아연 박막은 상기 실시예에서 제조한 산화아연 나노바늘의 성장 변수인 완충층을 증착시키지 않고 2 시간 동안 성장시켜 제조하였다.

<30> 먼저, 5ml의 Orange II 용액이 각각 담긴 4 개의 시험관을 준비하였다. 각 시험관에 대한 실험 조건을 하기 표 1에 기재된 바와 같이 조정한 다음, Orange II 용액의 광분해 실험 A-D를 수행하였다.

### 【표 1】

<31>

| 광분해 실험  | 사용된 광촉매   | 조사 시간(염료의 광분해 시간) |
|---------|-----------|-------------------|
| A (바탕값) | -         | 0 시간              |
| B       | 산화아연 박막   | 5 시간              |
| C       | 산화아연 박막   | 15 시간             |
| D       | 산화아연 나노바늘 | 5 시간              |

<32>

광분해 실험 A-D의 결과를 도 4a 및 도 4b의 그래프로서 나타내었다. 도 4a는 광분해 실험 A-D의 결과를 흡수 스펙트럼 그래프로 나타낸 것이고, 도 4b는 분해된 염료량을 그래프로 나타낸 것이다. 도 4a로부터, 본 발명의 산화아연 나노바늘 광촉매를 이용하여 5 시간 동안 Orange II를 광분해한 실험 D의 흡광도는, 산화아연 박막을 광촉매로 이용하여 5 시간 동안 조사시키면서 광분해한 실험 B의 흡광도는 물론 산화아연 박막을 광촉매로 이용하여 무려 15시간 동안이나 조사시키면서 광분해한 실험 C의 흡광도보다 낮은 것을 알 수 있다. 또한, 도 4b로부터, 본 발명의 산화아연 나노바늘 광촉매를 이용한 실험 D의 분해된 염료량은 실험 전 염료량의 97%에 달하나, 산화아연 박막을 광촉매로 이용하여 5 시간 동안 광분해시킨 실험 B의 분해된 염료량은 62%에 불과한 것을 알 수 있다. 이러한 본 발명의 광촉

매를 사용하여 분해된 염료량은 산화아연 박막을 광촉매로서 사용하면서 조사시간을 15시간으로 증가시킨 실험 C의 분해된 염료량에 필적하는 것이었다.

### 【발명의 효과】

<33> 본 발명의 다양한 기판 상에 수직배향된 산화아연계 나노 소자를 포함하는 광촉매는 부피 대 표면적의 비가 종래의 광촉매에 비하여 월등히 증가되므로, 광촉매의 효율이 2-3배 증가하는 이점을 갖는다. 또한, 유기금속 기상증착방법을 이용하여 다양한 저가의 대면적 기판상에 산화아연계 나노 소재를 성장시키는 단순한 공정으로써 제조가능하므로, 그 제조 비용 또한 저렴하며, 별도의 금속 촉매를 사용하지 않기 때문에 제조시 금속 촉매로 인한 불순물의 오염을 막을 수 있다.

## 【특허청구범위】

### 【청구항 1】

기판; 및

상기 기판 상에 수직배향된 산화아연계 나노 소재

로 이루어진 기재를 포함하는 광촉매.

### 【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 기판이 실리콘 기판, 유리 기판, 석영 기판, 파이렉스 기판, 사파이어 기판 및 플라스틱 기판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광촉매.

### 【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 산화아연계 나노 소재가 나노바늘, 나노막대 또는 나노튜브의 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 광촉매.

### 【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 산화아연계 나노 소재의 입경은 5-200nm이고, 길이는 0.5-100 $\mu$ m 인 것을 특징으로 하는 광촉매.

### 【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 산화아연계 나노 소재가 Mg, Cd, Ti, Li, Cu, Al, Ni, Y, Ag, Mn, V, Fe, La, Ta, Nb, Ga, In, S, Se, P, As, Co, Cr, B, N, Sb 및 H로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 더 포함하는 산화물 반도체 물질

의 합금인 것을 특징으로 하는 광촉매.

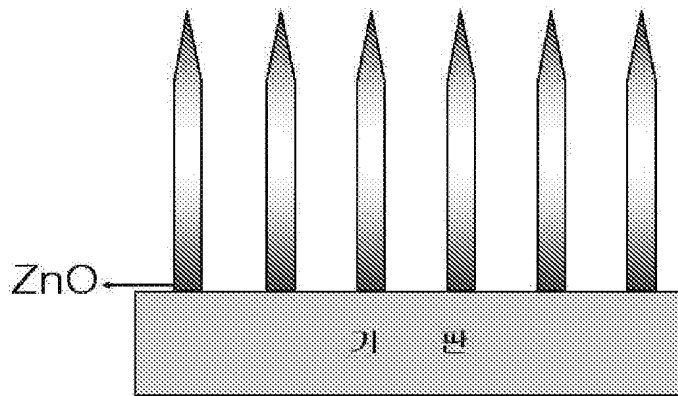
**【청구항 6】**

제1항에 있어서, 상기 산화아연계 나노 소재가  $\text{MgO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{InP}$  또는 이들의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로 코팅된 다중벽 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 광촉매.

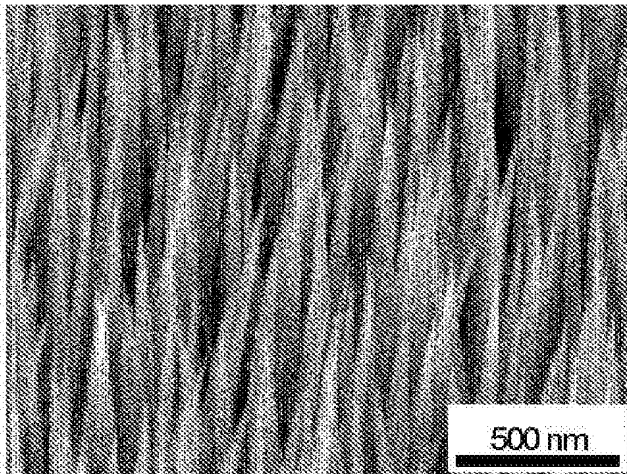


【도면】

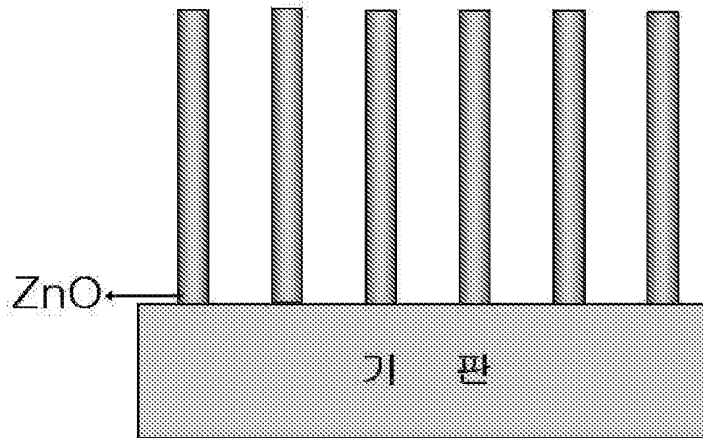
【도 1a】



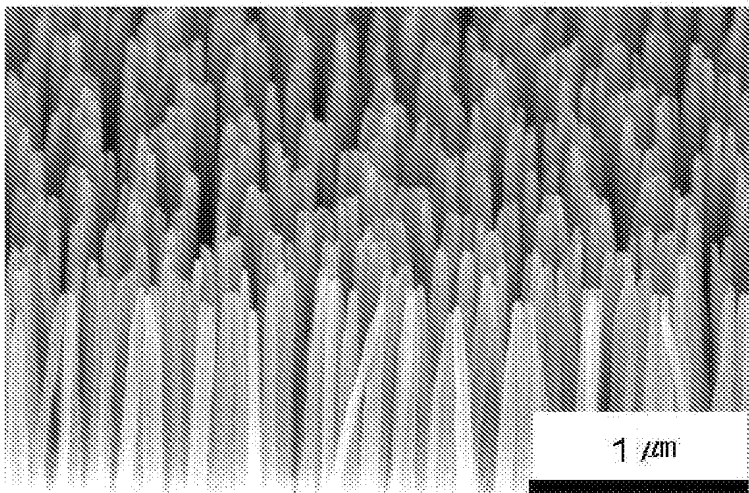
【도 1b】



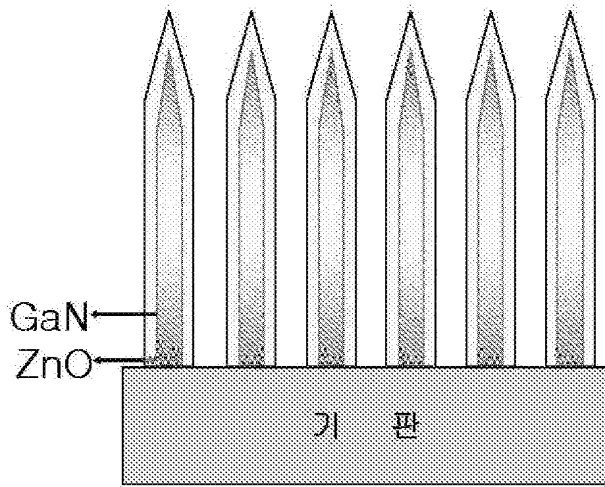
【도 2a】



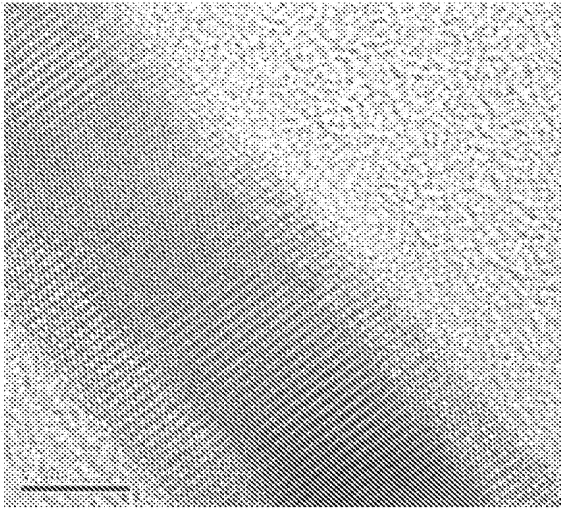
【도 2b】



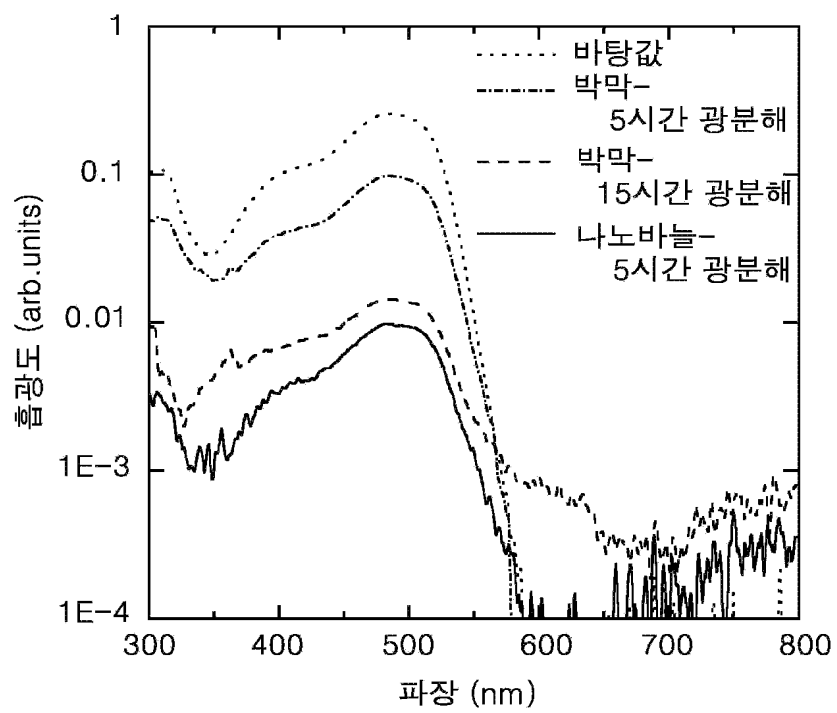
【도 3a】



【도 3b】



【도 4a】



【도 4b】

